

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-052639

(43)Date of publication of application : 24.02.1998

(51)Int.Cl.

B01J 23/46

B01J 23/89

B01J 35/10

C01B 3/40

H01M 8/06

(21)Application number : 08-317907

(71)Applicant : IDEMITSU KOSAN CO LTD

(22)Date of filing : 28.11.1996

(72)Inventor : MAENO HIRONOBU
MATSUMOTO HIROTO

(30)Priority

Priority number : 08139900 Priority date : 03.06.1996 Priority country : JP

(54) ALUMINA CARRIER RUTHENIUM CATALYST

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a catalyst in which a catalyst carrier has high compressive strength, a carried component has high activity per unit weight of ruthenium, and the activity can be kept over a long time by controlling the specific surface of an alumina carrier ruthenium catalyst within a given range.

SOLUTION: In an alumina carrier ruthenium catalyst in which at least a ruthenium component is carried by porous α -alumina, the specific surface area is made 8-50m²/g. The ratio of specific surface between the catalyst and the α -alumina is made 3-50. The catalyst has porous structure in which at least one peak in pore distribution exists in a range of 5-1000 angstrom. Since specified α -alumina is used in the catalyst, the catalyst has high compressive strength, so that the catalyst is not broken in a modification apparatus to prevent clogging. Since the metal component is carried efficiently, the catalyst has high activity, good heat resistance, and a long life.

LEGAL STATUS

Date of request for examination] 31.01.2003

Date of sending the examiner's decision of rejection]

Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application

Inverted registration]

Date of final disposal for application]

Patent number]

Date of registration]

Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-52639

(43)公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 23/46	3 0 1		B 0 1 J 23/46	3 0 1 M
23/89			23/89	M
35/10	3 0 1		35/10	3 0 1 A
C 0 1 B 3/40			C 0 1 B 3/40	
H 0 1 M 8/06			H 0 1 M 8/06	G

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平8-317907

(22)出願日 平成 8 年(1996)11月28日

(31)優先権主張番号 特願平8-139900

(32)優先日 平 8 (1996) 6 月 3 日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(72)発明者 前野 弘宣

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

(72)発明者 松本 寛人

東京都千代田区丸の内 3 丁目 1 番 1 号

(74)代理人 弁理士 渡辺 喜平 (外 1 名)

(54)【発明の名称】 アルミナ担体ルテニウム触媒

(57)【要約】

【課題】 触媒担体が、圧壊強度に優れ、かつ担持成分が、ルテニウムの単位重量当りの活性に著しく優れるとともに、焼成や反応時の高温下においてもその高活性を維持し得る耐熱性にも優れた、長寿命のアルミナ担体ルテニウム触媒を提供する。

【解決手段】 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分を担持させ、その比表面積 (S_2) を、8~50 m² /g とするとともに、触媒の比表面積 (S_2 と α -アルミナ多孔体の比表面積 (S_1) との比 (S_2/S_1) を 3~50 とし、かつ 5~1000 オングストロームの範囲にピークを持つ細孔構造を形成させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分を担持させたアルミナ担体ルテニウム触媒であって、その比表面積 (S_1) が、 $8 \sim 50 \text{ m}^2 / \text{g}$ であることを特徴とするアルミナ担体ルテニウム触媒。

【請求項2】 前記アルミナ担体ルテニウム触媒の比表面積 (S_1) と、前記 α -アルミナ多孔体の比表面積 (S_2) との比 (S_1 / S_2) が、 $3 \sim 50$ であることを特徴とする請求項1記載のアルミナ担体ルテニウム触媒。

【請求項3】 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分を担持させたアルミナ担体ルテニウム触媒であって、 $5 \sim 1000$ オングストロームの範囲に少なくとも一つの細孔分布のピークを持つ細孔構造を有することを特徴とするアルミナ担体ルテニウム触媒。

【請求項4】 前記 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分およびジルコニウム成分を担持させるとともに、それぞれの担持量 (含有量) が、前記 α -アルミナ多孔体重量に対して、ルテニウム金属に換算して $0.05 \sim 5$ 重量%、および酸化ジルコニウムに換算して $0.05 \sim 20$ 重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のアルミナ担体ルテニウム触媒。

【請求項5】 前記 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分、ジルコニウム成分およびマグネシウム成分を担持させるとともに、それぞれの担持量が、前記 α -アルミナ多孔体重量に対して、ルテニウム金属に換算して、 $0.05 \sim 5$ 重量%、酸化ジルコニウムに換算して、 $0.05 \sim 20$ 重量%、および酸化マグネシウムに換算して $0.5 \sim 20$ 重量%であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のアルミナ担体ルテニウム触媒。

【請求項6】 前記 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分、ジルコニウム成分、マグネシウム成分およびコバルト成分を担持させるとともに、ルテニウム成分、ジルコニウム成分およびマグネシウム成分のそれぞれの担持量が、前記 α -アルミナ多孔体重量に対して、ルテニウム金属に換算して、 $0.05 \sim 5$ 重量%、酸化ジルコニウムに換算して、 $0.05 \sim 20$ 重量%、および酸化マグネシウムに換算して $0.5 \sim 20$ 重量%、並びにコバルト成分の担持量が、コバルト原子 (Co) とルテニウム原子 (Ru) とのモル比 (Co/Ru) で表わした場合、 $0.01 \sim 30$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項記載のアルミナ担体ルテニウム触媒。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項記載のアルミナ担体ルテニウム触媒を用いたことを特徴とする炭化水素の水蒸気改質反応用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、アルミナ担体ルテニウム触媒に関する。さらに詳しくは、 α -アルミナ多孔体にルテニウム等の成分を担持させた、各種水素製造プロセス、特に燃料電池に内蔵された改質器 (水素製造プロセス) に好適に用いられるアルミナ担体ルテニウム触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】大気汚染等による環境破壊を防止する観点から、ガソリン等の代替エネルギーとして、水素燃料が注目されている。この水素燃料は、炭化水素を水蒸気で改質することによって製造され、たとえばこの改質器を組み込んだ燃料電池発電装置によって電気エネルギーに変換される。

【0003】このような改質器に用いられる改質用触媒は、たとえば触媒担体としてアルミナを用い、その担体の細孔部分に触媒活性成分 (担持成分) としてルテニウム、ニッケル等の金属を担持 (含浸) させたものが知られている。

【0004】最近の燃料電池に使用される改質器は、小型、高性能化のため触媒層部分を円筒壁面状に充填した多重筒体型の反応器を備えたものが数多く使用されている (特開平3-122001, 特開昭60-264303号公報)。このような多重筒体型の反応器において、バーナを内筒の内側の中心において周囲に環状の触媒層を配置すると、伝熱面積が大きくとれ、小型化が図れるという長所があるが、起動時及び停止時に触媒層の内側と外側とで温度差が生じ、このため触媒層の内側及び外側の壁面円筒の円周方向の熱膨張差による変位により触媒層に圧縮力がかかり、触媒が圧壊される。そしてこの圧壊による粉末の生成により、触媒層および下流の配管等に詰まりを生じ、その結果、流体抵抗が上昇し、運転ができなくなることもある。従って、その触媒担体として、触媒の圧壊を防止するため、担体自身の物性として圧壊強度に優れている触媒が求められている。このような圧壊強度に優れた担体としては、 α -アルミナが知られている。 α -アルミナを触媒担体に用いたものとして、「燃料協会誌」第68巻第3号 (1989) の第236～243頁には、アルミナ担体ルテニウム触媒としてルテニウム/ α -アルミナ触媒が記載されている。

【0005】一方、ルテニウムを担持成分とする触媒は、たとえば炭化水素の水蒸気改質反応に用いた場合、高活性でかつ低スチーム/カーボン比の運転条件下でも炭素の析出を抑制するという優れた触媒性能を示すことから、最近では、低スチーム/カーボン比の運転条件下で長寿命の水蒸気改質用触媒を必要とする燃料電池に広く用いられている。ところがルテニウムは貴金属であるので、これを担持成分として用いる触媒は一般的に高価なものとなる。従って、ルテニウム成分を含有する触媒を工業的に有用なものとするためには、触媒性能のみなら

ず、触媒価格を低減させる必要がある。また、水蒸気改質反応は高温で行われることから、高活性であることに加え、耐熱性にも優れた触媒の開発が求められている。

【0006】ルテニウム成分を担持成分として含有する触媒としては、アルカリ土類金属アルミネートを含む酸化アルミニウムにジルコニアゾルを前駆体とする酸化ジルコニウムとルテニウム成分を担持してなるアルミナ担体ルテニウム触媒が開示されている（特開平5-220397号公報）。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】前記「燃料協会誌」第68巻第3号（1989）の第236～243頁には、 γ -アルミナを焼成して得られた α -アルミナにルテニウムを担持した触媒を水蒸気改質反応に用いることが記載されているが、ここで用いられている触媒の比表面積は、 $6.6 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さく、また、 γ -アルミナを 1300°C で焼成させた α -アルミナを用いているため、成形体として高い圧壊強度を必要とする反応器においては使用できないという問題があった。また、 α -アルミナは、サブミクロン以下の細孔を持たず、表面積が小さいため、触媒担体として用いた場合、活性成分の分散性が悪く、十分な活性が得られないという問題や、担持量を増やしても活性が向上しないという問題があった。

【0008】また、担持触媒として、前記特開平5-220397号公報に開示されたものを用いた触媒は、ジルコニアゾル自体100オングストローム以上の粒子であることから、これから生成した酸化ジルコニウムの粒子は大きく成長していると考えられる。また、アルカリ土類金属アルミネートは結晶相であり、酸化ジルコニウムと同様粒子は大きく成長していると考えられる。従ってこの触媒では、酸化ジルコニウム粒子は触媒担体の表面積を拡大することができず、特に圧壊強度に優れ、表面積の小さな担体では十分な活性を有する触媒を得ることができないという問題があった。

【0009】本発明は、上述の問題に鑑みなされたものであり、触媒担体が、圧壊強度に優れ、かつ担持成分が、ルテニウムの単位重量当りの活性に著しく優れるとともに、焼成や反応時の高温下においてもその高活性を維持し得る耐熱性にも優れた、長寿命のアルミナ担体ルテニウム触媒を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、鋭意研究した結果、本発明によれば、 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分を担持させたアルミナ担体ルテニウム触媒であって、その比表面積（ S_1 ）が、 $8 \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とするアルミナ担体ルテニウム触媒が提供される。

【0011】また、その好ましい態様として、前記アルミナ担体ルテニウム触媒の比表面積（ S_2 ）と、前記 α -アルミナ多孔体の比表面積（ S_3 ）との比（ S_2/S_3 ）

が、 $3 \sim 50$ であることを特徴とするアルミナ担体ルテニウム触媒が提供される。

【0012】また、その好ましい態様として、 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分を担持させたアルミナ担体ルテニウム触媒であって、 $5 \sim 1000$ オングストロームの範囲に少なくとも一つの細孔分布のピークを持つ細孔構造を有することを特徴とするアルミナ担体ルテニウム触媒が提供される。

【0013】また、その好ましい態様として、前記 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分およびジルコニウム成分を担持させるとともに、それぞれの担持量（含有量）が、前記 α -アルミナ多孔体重量に対して、ルテニウム金属に換算して $0.05 \sim 5$ 重量%、および酸化ジルコニウムに換算して $0.05 \sim 20$ 重量%であることを特徴とするアルミナ担体ルテニウム触媒が提供される。

【0014】また、その好ましい態様として、前記 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分、ジルコニウム成分およびマグネシウム成分を担持させるとともに、それぞれの担持量が、前記 α -アルミナ多孔体重量に対して、ルテニウム金属に換算して、 $0.05 \sim 5$ 重量%、酸化ジルコニウムに換算して、 $0.05 \sim 20$ 重量%、および酸化マグネシウムに換算して $0.5 \sim 20$ 重量%であることを特徴とするアルミナ担体ルテニウム触媒が提供される。

【0015】また、その好ましい態様として、前記 α -アルミナ多孔体に、少なくともルテニウム成分、ジルコニウム成分、マグネシウム成分およびコバルト成分を担持させるとともに、ルテニウム成分、ジルコニウム成分およびマグネシウム成分のそれぞれの担持量が、前記 α -アルミナ多孔体重量に対して、ルテニウム金属に換算して、 $0.05 \sim 5$ 重量%、酸化ジルコニウムに換算して、 $0.05 \sim 20$ 重量%、および酸化マグネシウムに換算して $0.5 \sim 20$ 重量%、並びにコバルト成分の担持量が、コバルト原子（Co）とルテニウム原子（Ru）とのモル比（Co/Ru）で表わした場合、 $0.01 \sim 30$ であることを特徴とするアルミナ担体ルテニウム触媒が提供される。

【0016】さらに、前記アルミナ担体ルテニウム触媒を用いたことを特徴とする炭化水素の水蒸気改質反応用触媒が提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】以下、本発明のアルミナ担体ルテニウム触媒の実施の形態を具体的に説明する。

1. α -アルミナ多孔体

本発明においては、アルミナ担体として α -アルミナ多孔体を用いる。一般に、 α -アルミナは、高温で焼成されるため $0.1 \mu\text{m}$ （ 1000 オングストローム）以下の細孔を持たず、表面積は非常に小さい。そのため、 α -アルミナを担体として用いた触媒の比表面積は $5 \sim 7$

m^2/g が限界であり、通常はこの値より小さくなる。従って α -アルミナに通常の方法で活性金属を担持しても十分な表面積が得られず、高活性な触媒は得ることができない。

【0018】本発明において触媒担体として用いられる α -アルミナ多孔体は、従来の場合と同様に、添加物や予備処理の実施または調製法の選定等によって、組成や物性が調整または制御されたものとして使用することができる。たとえば、酸処理、塩基処理、イオン交換処理等の化学的処理を行って酸性度等の調整を行ったり、加熱や焼成等による水分やOH含量の調整を行ったり、さらには、各種の手段により細孔径や細孔径分布の制御、表面積の制御を行ったりして、組成や触媒担体としての特性の調整や改善がなされているものでもよい。また、場合によっては、予め適当な金属成分等を含有または担持してあるものを用いてもよい。

【0019】この α -アルミナ多孔体の形状やサイズとしても、特に制限はなく、例えば、粉末状、ビーズ状、ペレット状、顆粒状、モノリス等の構造体にコーティングしたものを適宜使用することができる。すなわち、造粒や成形を施したものでもよいし、または特にそのような処理を施していないものでもよい。

【0020】以下、本発明に用いられる α -アルミナ多孔体の物性、および、製造方法を具体的に説明する。

1. α -アルミナ多孔体の物性

本発明に用いられる α -アルミナ多孔体は下記物性を有することが好ましい。

(1) 細孔容積

細孔容積は、通常 $0.05 \sim 0.5 \text{ cc/g}$ であることが好ましい。さらに好ましくは $0.1 \sim 0.4 \text{ cc/g}$ であり、中でも $0.1 \sim 0.3 \text{ cc/g}$ が最も好ましい。 0.05 cc/g 未満であると、含浸時に吸うことのできる液量が少なく、十分な量の活性成分を担持することができない。 0.5 cc/g を超えると、構成している粒子どうしの焼結が進んでおらず十分な強度を得ることができない。

【0021】(2) 平均細孔径

平均細孔径は、通常 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに好ましくは $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、中でも $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が最も好ましい。 $100 \mu\text{m}$ を超えると、含浸時に含浸液が担体内に保持できずハンドリングが悪化する。 $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、触媒細孔内の原料炭化水素の拡散が不十分となり、担持量に見合った活性が得られない。

【0022】(3) 表面積

表面積は、触媒化した場合でも十分な表面積を得るためには大きい方が好ましいが、少なくとも $0.05 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0023】(4) 圧壊強度

圧壊強度は、木屋式圧壊強度測定装置を用いて測定した

場合、 20 kgf 以上のものが使用でき、 $20 \sim 100 \text{ kgf}$ のものが好ましく、 $40 \sim 100 \text{ kgf}$ 以上がさらに好ましい。 20 kgf 以下では、反応時に触媒が崩壊してしまうことがあり、また 100 kgf 以上としても、これに見合う技術的効果は得られない。

【0024】2. α -アルミナ多孔体の製造方法

(1) 粉末粒子径

本発明に用いられる α -アルミナ多孔体は、通常 α -アルミナ粉末を成形・焼成して得られる。原料粉末粒子径は、通常 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましい。さらに好ましくは $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ であり、中でも $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が最も好ましい。粒子径が $0.01 \mu\text{m}$ 未満であると、触媒としての必要な細孔容積が得られない。粒子径が $100 \mu\text{m}$ を超えると、焼成時に粒子の焼結が起こりにくくなり、十分な強度の成形体を得ることができない。

【0025】(2) 添加物

α -アルミナの粉末には、焼結を進めるための、または気孔を形成するための添加物を適宜混合しても良い。これらの添加物としては、所定の無機物および有機物を挙げることができる。無機物としては、粘土鉱物および水ガラス等を挙げることができる。粘土鉱物としては、カオリン、ベントナイト、蛙目粘土などを挙げることができる。有機物としては、各種でんぷん粒（とうもろこし、小麦、片栗、ジャガイモ）やポリエチレングリコール、PVA（ポリビニルアルコール）、MC（メチルセルロース）、CMC（カルボキシメチルセルロース）、グリセリン、ソルビット、尿素、アクリル系エマルジョン、ワックス等を挙げることができる。これらの添加物の粒子径としては、通常 $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $0.05 \sim 50 \mu\text{m}$ である。中でも $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ が最も好ましい。

【0026】なお、添加物の混合割合は、 α -アルミナ 100 重量部に対し、 50 重量部以下が好ましく、さらに好ましくは 20 重量部以下である。

(3) 成形方法

本発明に用いられる α -アルミナ多孔体の成形方法については、特に制限はないが、たとえばプレス成形法、転動造粒法、湿式押出製丸法、CIP成形法、打錠成形法を用いることができる。成形体は、必要に応じて分級し、かつ、 $1,100 \sim 1,600^\circ\text{C}$ のガス炉等で焼成することによって、最終生成物として α -アルミナ多孔体を得ることができる。

【0027】II. 金属成分（担持成分）

本発明に用いられる金属成分は、高活性等の観点からルテニウム成分を含有する。前述のようにルテニウムは貴金属であるため、工業的には、下記に述べるように、他の成分を含有した複数成分系のものを用いることが好ましい。

(1) 2成分系（ルテニウムおよびジルコニウム成分）

本発明に用いられる金属成分としては、ルテニウム成分およびジルコニウム成分の2成分を主成分として含有するものを好適に用いることができる。このような2成分系の金属成分をアルミナ担体に担持させた触媒においては、酸化ジルコニウムが微粒子で存在するために担体の表面積が著しく拡大された高活性な触媒を実現するとともに、また耐熱性にも優れた触媒を得ることができる。

【0028】各担持成分の含有(担持)量としては、特に制限はなく、担体の種類や表面積等の性状、または触媒の用途、すなわち対象とする反応の種類や性質等の諸条件を考慮して適宜選定すればよい。たとえば本発明におけるルテニウム成分の担持量は、担体重量に対する割合として、ルテニウム金属に換算して、通常、0.05～5重量%、好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～2重量%、ジルコニウム成分の担持量は、酸化ジルコニウムに換算して、通常、0.05～20重量%、好ましくは0.1～15重量%、さらに好ましくは1.0～15重量%である。また、アルカリ土類金属成分及び希土類元素成分から選ばれる1種又は2種以上の成分が含有されていてもよい。中でもマグネシウムが酸化ジルコニウムの耐熱性を向上させる効果が大きいことから好ましい。これらの成分の担持量は、酸化物(BeO、MgO、CaO、SrO、BaO、Y₂O₃、La₂O₃、CeO₂、Pr₆O₁₁、Nd₂O₃、Pm₂O₃、Sm₂O₃、Eu₂O₃、Gd₂O₃、Tb₂O₃、Dy₂O₃、Ho₂O₃、Er₂O₃、Tm₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃)に換算して、通常、合計0.5～20重量%、好ましくは0.5～15重量%、さらに好ましくは1～10重量%である。以下、アルカリ土類金属成分及び希土類元素成分の代表例として、マグネシウムを用いて説明する。

【0029】(2)3成分系(ルテニウム、ジルコニウムおよびマグネシウム成分)

本発明に用いられる金属成分としては、ルテニウム成分、ジルコニウム成分およびマグネシウム成分の3成分を主成分として含有するものを好適に用いることができる。このような3成分系の金属成分をアルミナ担体に担持させた触媒においては、ジルコニウム成分及びマグネシウム成分が酸化ジルコニウム、酸化マグネシウムなどの微粒子で存在し、かつ両者の相互作用によって結晶化が抑制され、粒子成長を起こさないために担体の表面積が著しく拡大され、高活性な触媒を実現するとともに、耐熱性にも優れた触媒を得ることができる。

【0030】本発明に用いられる担持成分における担持量は前述のように諸条件を考慮して適宜選定すればよい。たとえば、ルテニウム成分の担持量は、担体重量に対する割合として、ルテニウム金属に換算して、通常0.05～5重量%、好ましくは0.05～2重量%、さらに好ましくは0.1～2重量%、ジルコニウム成分の担持量は、酸化ジルコニウムに換算して、通常、0.

0.5～20重量%、好ましくは0.1～15重量%、さらに好ましくは1.0～15重量%、マグネシウム成分の担持量は、酸化マグネシウムに換算して、通常、0.5～20重量%、好ましくは0.5～15重量%である。マグネシウム成分の担持量が0.5重量%未満であると触媒活性が低下することがある。

【0031】触媒中に含有されるマグネシウム成分とジルコニウム成分の割合は、マグネシウム原子(Mg)とジルコニウム原子(Zr)とのモル比(Mg/Zr)で表すと、このモル比(Mg/Zr)は、通常、0.01～10、好ましくは0.05～5、さらに好ましくは0.1～2である。このモル比(Mg/Zr)が0.01未満であると担持成分の表面積減少の抑制効果が十分に発揮されず、また耐熱性の向上効果が不十分となることがある。このモル比が10を超えると担持量の増加に見合った耐熱性の向上効果が得られず無駄となる。

【0032】本発明に用いられる金属成分としては、触媒の活性を高めるため、コバルト成分を含有させることが好ましい。

【0033】(3)4成分系(ルテニウム、ジルコニウム、マグネシウム、およびコバルト成分)

このコバルト成分の担持量は、コバルト原子(Co)とルテニウム原子(Ru)とのモル比(Co/Ru)で表わした場合、このモル比(Co/Ru)は、通常、0.01～30、好ましくは0.1～30、さらに好ましくは0.1～10である。このモル比が0.01未満であるとコバルト成分の割合が少なくなり、活性向上の効果が期待する程得られないことがある。一方、このモル比が30を超えると、相対的にルテニウムの量が減少し、ルテニウム成分含有の炭化水素の水蒸気用改質触媒として高い活性を保持することが困難で、また低いスチーム/カーボン比の運転条件下であっても炭素の析出を抑制するという効果が損なわれるおそれがある。

【0034】III. 触媒の表面積

本発明においては、 α -アルミナ多孔体に特定の成分を担持させると表面積が著しく増加することを見出した。これは担持成分が、 α -アルミナ多孔体の細孔を閉塞させることなく、かつ微粒子化して存在するために表面積が著しく増加していると考えられる。

【0035】本発明の触媒は、活性が高く、かつ α -アルミナの特徴である高強度、耐熱性を合わせ持つ。

【0036】本発明の触媒の比表面積は通常、8～50 m²/gが好ましく、さらに好ましくは10～50 m²/gである。8 m²/g未満であると、担持成分の分散性が低く十分な活性を得ることができない。50 m²/gを超えると、担持成分で構成される微粒子の量が多くなり、結果として粒子どうしのシンタリングが起りやすくなるため、耐熱性が低下する。

【0037】また、本触媒の比表面積(S₁)と担体として用いた α -アルミナ多孔体の比表面積(S₂)との

比 $(S_2)/(S_1)$ は、3～50であることが好ましい。一般に、 α -アルミナの強度を向上させると表面積は小さくなる傾向にある。この比表面積の比が、3未満であると活性が不十分となるおそれがあり、十分な強度を備え、かつ比表面積の比が50を超えるものを調製することは現状では困難である。

【0038】IV. 触媒の細孔分布のピーク

本触媒は、通常5～1000オングストロームの範囲、好ましくは、10～100オングストロームの範囲に少なくとも一つの細孔分布のピークを持つ細孔構造を有する。この細孔構造は、アルミナ多孔体上に担持された成分により形成されるもので、窒素の吸着・脱離を行ない、吸着量測定を行なうことにより求めることができる。1000オングストローム以下の範囲に細孔分布のピークを持たない場合は、微小構造が十分に形成されておらず、表面積が不十分となり、活性成分の分散性が低下する。5オングストローム未満の範囲の場合には、細孔の径が小さすぎて反応物質が入り込むことができず、反応に関与することができない。

【0039】V. α -アルミナ多孔体への金属成分の担持

1. 担持方法

本発明における α -アルミナ多孔体への金属成分の担持方法については、特に制限はなく、例えば、前記 α -アルミナ多孔体に、少なくとも、1種又は2種以上のルテニウム化合物と、必要に応じ、1種又は2種以上のジルコニウム化合物と、アルカリ土類金属化合物及び希土類元素化合物から選ばれる1種又は2種以上の化合物（例えば、1種又は2種以上のマグネシウム化合物）と、さらに必要に応じ1種又は2種以上のコバルト化合物と溶解含有する溶液を接触浸透させることによって担持させることができる。このような方法によって、その α -アルミナ多孔体の表面や細孔内にルテニウム成分と、必要に応じジルコニウム成分、マグネシウム成分、コバルト成分等とを分散性が良好で、かつむらのない状態で担持することができ、また、その後、通常行なわれるような高温での焼成や還元等の前処理を行なっても、そのルテニウム成分と酸化ジルコニウム等との高分散状態を十分安定に維持することができ、高性能担持ルテニウム系触媒を容易に得ることができる。

【0040】(1) 溶液

この担持に用いる溶液は、ルテニウム化合物、必要に応じ、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、コバルト化合物を含有しているが、酸性に調整することが好ましい。その際、好ましくはpHが3以下、さらに好ましくはpH1.5以下に調整する。pHが3を超えるとそれぞれの化合物が沈殿したり、ゲル状に凝集したりする傾向があるため、高分散担持がしにくくなる。また、pHが3以下であると、ルテニウム化合物とジルコニウム化合物等とが互いに反応し、錯体様の化合物を形成する

ことによって優れた特性を発揮するものと考えられる。

【0041】さらに、ルテニウム化合物及びジルコニウム化合物に加えて、マグネシウム化合物を溶液に添加して製造された触媒は、ルテニウム成分及び酸化ジルコニウムの表面積が、焼成や反応時の高温でも維持され、さらに優れた耐熱性を得ることができる。

【0042】(2) 溶媒

この担持に用いる溶液の溶媒としては、例えば、水又は水を主成分とする水系溶媒やアルコール、エーテル等の有機溶媒であって、少なくとも、ルテニウム化合物、必要に応じて用いられるジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、コバルト化合物が溶解されるようなものであれば特に制限はない。中でも、溶解性の高い水又は水を主成分とする水系溶媒を好適に用いることができる。

【0043】(3) 調製原料

その調製原料とし用いる金属成分としては、前記溶媒に溶解し得るものであれば、その種類または形態について特に制限はないが、たとえば下記のことを挙げることができる。

【0044】①ルテニウム化合物

調製原料として用いるルテニウム化合物としては、例えば、三塩化ルテニウム等の各種のハロゲン化ルテニウム、ヘキサクロロルテニウム酸カリウム等の各種のハロゲン化ルテニウム酸塩、テトラオクソルテニウム酸カリウム等の各種のルテニウム酸塩、四酸化ルテニウム、ヘキサアンミンルテニウム三塩化物等の各種のアンミン錯塩、ヘキサシアノルテニウム酸カリウム等のシアノ錯塩などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。通常、一定の溶媒に溶解性を示すものだけに限らず、酸や酸性化合物等の添加または共存によって十分に溶解できるものであれば、各種のものが使用可能である。従って、例えば、三酸化ニルテニウム等の酸化ルテニウムや水酸化ルテニウム、またはオキシハロゲン化物などの、pHが7付近の水には不溶性または難溶性のものであっても、適宜塩酸等の酸を添加し溶解して使用することができる。

【0045】これら各種の原料ルテニウム化合物の中でも、工業的にも広く利用され、入手が容易であることから、特に三塩化ルテニウムが好ましい。なお、これらのルテニウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0046】②ジルコニウム化合物

必要に応じて用いられるジルコニウム化合物についても同様に、一定の溶媒に溶解性を示すものや、塩酸等の酸や酸性化合物等を添加することによって酸性とした溶媒中に溶解し、溶液となり得るものを調製原料として使用することができる。具体的には、例えば、四塩化ジルコニウム等の各種のハロゲン化物またはこれらの部分加水分解生成物、塩化ジルコニル（オキシ塩化ジルコニウム）等の各種のオキシハロゲン化物、硫酸ジルコニル、

硝酸ジルコニウム、硝酸ジルコニル等の各種の酸素酸塩、テトラオクソジルコニウム酸カリウム、ヘキサフルオロジルコニウム酸ナトリウム等の各種のジルコニウム酸塩、酢酸ジルコニウム、酢酸ジルコニル、蓚酸ジルコニル、テトラオキサトジルコニウム酸カリウム等の各種の有機酸塩または有機系の配位化合物など、さらに、ジルコニウムのアルコキシド、水酸化物、各種の錯塩などを挙げることができる。

【0047】これら各種のジルコニウム化合物のなかでも、特に、ジルコニウムのオキシ塩化物が好ましく、例えば、 $ZrOCl_2 \cdot nH_2O$ や $ZrO(OH)Cl \cdot nH_2O$ で表される水和物や、溶液の状態で市販されているものなどが、ルテニウムと錯体様化合物を生成しやすいことから、好適に用いることができる。なお、これらのジルコニウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0048】③マグネシウム化合物
必要に応じて用いられるマグネシウム化合物についても、同様に、一定の溶媒に溶解性を示すものや、塩酸等の酸や酸性化合物等を添加することによって溶解し水溶液となりえるものを調製原料として使用することができる。通常は溶解性の高い硝酸塩、塩化物等の化合物を好適に用いることができる。例えば、硝酸マグネシウム、塩化マグネシウムなどを挙げることができる。

【0049】これら各種のマグネシウム化合物の中でも、硝酸マグネシウム及びこれらの各種含水塩を特に好適に用いることができる。なお、これらのマグネシウム化合物は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0050】④コバルト化合物
必要に応じて用いられるコバルト化合物としても、同様に、一定の溶媒に溶解性を示すものや、塩酸等の酸や酸性化合物等を添加することによってpHを調整することによって溶解することができる各種のものを調製原料として使用することができる。通常は溶解性の高い硝酸塩、塩化物等の化合物が好適に用いられる。具体的には、硝酸第一コバルト、塩基性硝酸コバルト、二塩化コバルト、これらの各種含水塩、などを挙げることができる。中でも、硝酸第一コバルト等が特に好ましい。なお、これらのコバルト化合物は1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

【0051】(4) 溶液の調製

①各成分の添加、混合、溶解

上記溶液を調製するに際して、溶媒、ルテニウム化合物、ジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、コバルト化合物、酸等の各成分の添加、混合、溶解の順序及び方法については特に制限はない。例えば、溶媒又は予め酸を添加して酸性溶液に所定の成分を同時添加して溶解させてもよいし、段階的に添加して溶解させてもよいし、または、各成分の溶液を別途に調製し、これらの溶

液を混合させてもよいし、一部の成分の溶液を調製した後、その溶液に残りの成分を溶解させてもよい。また、この際液温は室温程度が望ましいが、溶解を促進させるため、80℃程度まで加温してもよい。

【0052】なお、溶解性の向上及びpHの調整のために必要に応じて添加する酸としては、例えば、塩酸、硫酸、硝酸等の無機酸、酢酸、蓚酸等の有機酸など各種のものを適宜選定して使用すればよい。このとき、pHは比較的強酸性に調整し、好ましくは3以下、さらに好ましくは1.5以下となるようにする。pHを3より高くすると、上記各種の化合物が沈殿することがある。

【0053】②溶解時含有割合(量)

本発明に用いられる溶液において、溶解含有させるルテニウム化合物とジルコニウム化合物の割合は、ジルコニウム原子(Zr)とルテニウム原子(Ru)のモル比(Zr/Ru)で表わした場合、このモル比(Zr/Ru)は、100以下、好ましくは1~50、さらに好ましくは2~20の範囲から選定する。このモル比(Zr/Ru)が1未満であるとジルコニウムの割合が数くなりすぎてルテニウムの一部が、錯体様化合物になれないため凝集しやすくなり、その分散性の向上効果が少なくなり、ルテニウム成分をジルコニウム成分の近傍に担持できなくなるおそれがある。一方、このモル比(Zr/Ru)が100を超えると、それに見合った分散性等のさらなる改善効果が得られにくく、場合によっては表面に露出するルテニウム成分の量が低下したり、または α -アルミナ多孔体本来の特性が大きく変化し損なわれるなどの支障が生じるおそれがある。

【0054】上記溶液に必要に応じて溶解含有させるマグネシウム化合物の量は、マグネシウム原子(Mgとする)とジルコニウム化合物のジルコニウム原子(Zr)とのモル比(Mg/Zr)で表わした場合、このモル比(Mg/Zr)は、通常、0.01~10、好ましくは0.05~5、さらに好ましくは0.1~2の範囲から選定する。このモル比(Mg/Zr)が0.01未満であるとアルカリ土類金属及び希土類元素の割合が少ないため、担持成分の表面積低下のさらなる抑制効果や、耐熱性のさらなる向上効果が不十分となることがある。一方、このモル比(Mg/Zr)が10を超えると、それに見合った耐熱性のさらなる向上効果を得ることが困難である。

【0055】③各成分の濃度

上記溶液中に溶解せしめる各化合物の量(濃度)としては、特に制限はないが、ルテニウム化合物の濃度がルテニウム原子のモル濃度として、通常、0.001mol/リットル以上、好ましくは0.005~100mol/リットル、さらに好ましくは0.01~10mol/リットルとなるように選定する。

【0056】なお、上記溶液には、本発明の目的を阻害しない範囲で、必須化合物としてのルテニウム化合物、

また必要に応じて添加されるジルコニウム化合物、マグネシウム化合物、コバルト化合物、溶解性調整成分およびその他の成分を適宜添加してもよい。

【0057】上記溶液に必要なに応じて溶解含有させるコバルト化合物から選ばれる化合物の量は、コバルト原子(Coとする)とルテニウム化合物のルテニウム原子(Ru)とのモル比(Co/Ru)で表わした場合、このモル比(Co/Ru)は、通常、0.01~30、好ましくは0.1~30、さらに好ましくは0.1~10である。このモル比(Co/Ru)が0.01未満であるとコバルトの割合が少なくなり、それら成分による活性向上の効果が期待する程に得られないことがある。一方、このモル比(Co/Ru)が30を超えると相対的にルテニウムの量が少なくなり、ルテニウム含有の炭化水素の水蒸気改質触媒としての高い活性を保持することが困難で、また低スチーム/カーボン比の運転条件下であっても炭素の析出を抑制するという効果が損なわれるおそれがある。

【0058】④均一溶解方法

各化合物を均一に溶解させる方法としては、通常、溶液のpHを低くすることを挙げることができる。具体的には、pHが3以下、好ましくは1.5以下となるように調整する。ここで、溶液のpHが3を超えると、ジルコニウム化合物が加水分解されやすくなり、水酸化物様のゾルやゲルを形成しやすくなる。このような溶液中に生成する水酸化物様のゾルやゲルは、ルテニウム成分と前記のような錯体様化合物を形成しにくいため、期待される程には分散性等の改善効果が達成できなくなるおそれがある。

【0059】2. 含浸担持操作

(1) 操作方法の種類

上記のように調製した溶液と α -アルミナ多孔体の接触による含浸担持操作は、常法に従って行うことができる。例えば、各種の含浸法(加熱含浸法、常温含浸法、真空含浸法、常圧含浸法、含浸乾固法、ボアフィリング法等、またはこれらの任意の組み合わせ法等)、浸漬法、軽度浸潤法、湿式吸着法、スプレー法、塗布法など、またはこれらの組み合わせ法などを挙げることができる。溶液と α -アルミナ多孔体とを接触させて担持させる方法であればどのような方式であってもよい。また本発明においては、この含浸担持、乾燥、焼成の一連の操作を、少なくとも1回は行うことが必要だが、さらに必要に応じて、これらの操作を複数回繰り返してもよい。

【0060】(2) α -アルミナ多孔体と溶液との量比
ここで、用いるアルミナ担体と溶液の量比は、目標とする活性金属成分の担持率、用いる水溶液中の金属化合物の濃度、含浸担持操作方法の種類、用いる α -アルミナ多孔体の細孔容積や比表面積等に応じて、適宜定めることができる。

【0061】(3) 操作条件

この接触操作(含浸担持操作)は、従来の場合と同様に、大気圧下または減圧下(減圧排気下)で好適に行うことができ、その際の操作温度としても特に制限はなく、室温または室温付近でも行うことができるし、必要に応じて加熱または加温し、例えば室温~80℃程度の温度でも好適に行うことができる。

【0062】(4) 乾燥操作

上記溶液と α -アルミナ多孔体との接触後の乾燥は、特に制限されないが、通常、50~150℃、好ましくは100~120℃の範囲で1時間以上行う。室温での風乾では、1昼夜(24時間)程度行う。ただし、含浸担持方式によっては、多くの水分が蒸発し、かなりの乾燥状態のものが得られるので、そのような場合には、必ずしも別途乾燥操作を施さなくてもよい。

【0063】(5) 焼成操作

前記焼成も、常法に従って行うことができ、通常は空気中または空気気流中で、400~800℃、好ましくは450~800℃、さらに好ましくは450~600℃の温度範囲で実施する。なお、空気他に、純酸素や酸素富化空気などの酸素含有ガスを代用したり併用してもよい。焼成時間は、通常、1~24時間程度で十分である。

【0064】この焼成によって得られる触媒中のルテニウム成分、必要に応じて用いられる酸化ジルコニウム、マグネシウム成分、コバルト成分は、通常酸化物または複合酸化物の形態で各々の成分の近傍に高分散状態で担持される。

【0065】(6) 前処理

こうして得た触媒は、そのまま、所定の触媒反応の触媒は触媒または成分として利用することもできるが、必要に応じて、種々の適当前処理を行って活性化してから触媒反応に用いてもよい。この前処理は、常法に従って行うことができ、例えば水素等の還元剤によって適度に還元して、ルテニウム成分を高分散状態の金属状ルテニウムにして反応に供してもよい。

【0066】なお、この水素還元による分散金属化処理は、例えば、500~850℃でH₂の消費が認められなくなるまで還元することが好ましい。

【0067】VI. 炭化水素の水蒸気改質反応

以下、本発明のアルミナ担体ルテニウム触媒を用いて、炭化水素の水蒸気改質反応を行う場合について説明する。

1. 原料(炭化水素および水蒸気)

(1) 炭化水素

この反応に用いられる原料炭化水素としては、特に制限はなく、例えば、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ノナン、デカン等の炭素数が1~16程度の直鎖状または分岐状の飽和脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロオクタン等の脂環族飽和炭化水素、単環

及び多環芳香族炭化水素等、各種の炭化水素を用いることができる。また、上記各種炭化水素の2種以上の混合物も用いることができる。また、その他に好ましく用いられるものとしては、沸点範囲が300℃以下の都市ガス、LPG、ナフサ、灯油等の各種の炭化水素を挙げることができる。また一般に、これらの原料炭化水素中に硫黄分が存在する場合は、脱硫工程を通して、通常、硫黄分が1ppm程度になるまで脱硫を行うことが好ましい。原料炭化水素中の硫黄分が1ppm程度より多くなると、触媒が失活する原因となることがある。脱硫方法は特に限定されないが、水添脱硫、吸着脱硫などを用いることができる。

【0068】(2) 水蒸気

炭化水素と反応させる水蒸気としては特に制限はない。

【0069】2. 改質反応

(1) スチーム／カーボン比

炭化水素と水蒸気とを反応させる場合、通常、スチーム／カーボン比が1.5～10、好ましくは1.5～5、さらに好ましくは2～4となるように炭化水素量と水蒸気量とを決定することが好ましい。このようなスチーム／カーボン比とすることにより、水素含有量の多い生成ガスを効率よく得ることができる。なお、本発明の触媒を用いた水蒸気改質方法においては、このスチーム／カーボン比を3以下にしても炭素析出が抑えられるので、排熱の有効利用を図ることができる。

【0070】(2) 反応条件

①反応温度

反応温度は、通常、200～900℃、好ましくは250～900℃、さらに好ましくは300～800℃である。

【0071】②反応圧力

反応圧力は、通常、0～30kg/cm²G、好ましくは0～10kg/cm²Gである。

【0072】(3) 反応方法

①反応方式

反応方式としては、連続流通式、回分式等のいずれの方式であってもよいが、連続流通式が好ましい。

【0073】反応方式として連続流通式を採用する場合、炭化水素及び水蒸気の混合ガスの空間速度(GHSV)は、通常、1,000～100,000h⁻¹、好ましくは2,000～50,000h⁻¹、さらに好ましくは2,000～40,000h⁻¹である。

【0074】②反応形式

反応形式としては、特に制限はなく、固定床式、移動床式、流動床式などを挙げることができる。反応器の形式としても特に制限はなく、例えば管型反応器等を用いることができる。

【0075】3. 反応生成物

上記のような条件下で本発明の触媒を用いて炭化水素と水蒸気とを反応させることにより、水素、メタン、一酸

化炭素等の混合物を得ることができ、燃料電池の水素製造プロセスに好適に採用され、水素を50容量%以上含む混合物を得ることができる。

【0076】

【実施例】以下、本発明を実施例によってさらに具体的に説明する。

【実施例1】3～5μmの粒子径を持つα-アルミナ粉体と水(粉体の20重量%)をニーダーを用いて混合した後、成形機を用いて150kgf/cm²で圧縮成形し、直径5mm、高さ5mmの円柱成形体を得た。この多孔体の木屋式圧壊強度測定装置による圧壊強度は、50kgf以上であった。この成形体を焼成用のガス炉の予熱を利用して乾燥し、1,280℃のガス炉で26時間焼成して得られた成形体を触媒担体に供した。なお下記の方法にて測定した細孔容積は、0.26cc/g、平均細孔径は1.6μmであった。

【0077】一方、含浸液の調製は以下の手順で実施した。ジルコニウムのオキシ塩化物(ZrO(OH)Cl)の水溶液(第一稀元素工業社製:ZC-2)、三塩化ルテニウム(RuCl₃・nH₂O:Ru38%含有)0.66g、硝酸マグネシウム(Mg(NO₃)₂・6H₂O)6.36g、及び硝酸コバルト(Co(NO₃)₂・6H₂O)2.47gを溶解したところ、溶液の総量は10ccとなった。この溶液を1時間以上スターにて攪拌したものを含浸液とした。この時の含浸液の色は、赤橙色を呈し、pHは0.5以下であった。この含浸液を、前記α-アルミナ多孔体50gにボアフィリング法にて含浸担持した。含浸担持直後の担持担体の色は橙色であった。担持後、120℃で5時間乾燥を行ったところ、担持担体の色は緑色となった。さらに500℃で2時間空气中で焼成を行ない、最終的な触媒とした。得られた触媒の組成分析による各金属元素の含有量は、ZrO₂:5.0重量%、MgO:2.0重量%、Ru:0.5重量%、Co:1.0重量%であった。上記α-アルミナ多孔体及び触媒の物性測定は下記の方法で実施した。α-アルミナ多孔体の細孔容積、平均細孔径は、水銀圧入法細孔分布測定装置(水銀ポロシメーター)を用いて測定した。装置、測定条件は下記の通り。

装置:マイクロメリテイクス:オートボア9220

条件:触媒を真空乾燥機で1時間以上乾燥させた後、装置の操作手順に従い、50,000psiaまで昇圧し、水銀を圧入した。このときの全細孔容積及び細孔分布より細孔容積が最大となるとき細孔径(メディアン径)を平均細孔径として測定した。測定結果を表1に示す。

【0078】この触媒の細孔分布およびBET表面積測定は、以下の装置、条件にて実施した。

装置:オムニترون テクノロジー社製 OMNISO RP 360

条件：触媒を粉碎し、32メッシュ以上、16メッシュ以下に整粒したものを5gとり試料容器に入れる。この容器を装置に装着した後、前処理として0.1torr以下に排気し、300℃、3hrの処理を実施する。前処理後、N₂吸着を150torrまで実施して、脱離過程で求めた触媒上へのN₂吸着量より細孔分布およびBET表面積を求めた。この方法では、細孔半径が、2.5～2000オングストロームの範囲での細孔分布、およびその構造による比表面積を求めることができる。測定結果を表1に示す。なお、α-アルミナ多孔体では、どの多孔体もこの方法で求めることのできる細孔分布、およびBET表面積は存在しなかった。
【0079】この触媒のプロバンの水蒸気改質反応の活*

(C₃H₈)×3

$$100 - \frac{\text{CO} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 + (\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_6) \times 2 + (\text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_8) \times 3}{\text{C}_3\text{H}_8} \times 100(\%)$$

【0081】[実施例2] 実施例1において、3～5μmの粒子径を持つα-アルミナ粉体90重量%にベントナイト（粒子径：0.5～30μm）10重量%と少量の水とを添加してニーダーを用いて混合したこと以外は、実施例1と同様にして、円柱状のα-アルミナ多孔体を得た。この多孔体の圧壊強度は、50kgf以上であった。この多孔体の細孔容積は、0.20cc/g、平均細孔径は2.2μmであった。さらに実施例1と同様にして触媒を得た。得られた触媒の組成分析による各金属元素の含有量は、ZrO₂：5.0重量%、MgO：2.0重量%、Ru：0.5重量%、Co：1.0重量%であった。α-アルミナ多孔体および触媒の物性測定、活性測定およびプロバンの水蒸気改質反応評価 ※

*性を以下の方法で測定した。触媒1ccを内径20mmの石英反応管に充填した。反応管内で触媒を水素気流中（H₂ガスのGHSV：6000h⁻¹）、500℃で2時間水素による還元処理を行なった後、450℃及び550℃プロバンのGHSV：6,000h⁻¹、スチーム／カーボン比（S/C）=3.0という条件でプロパン及び水蒸気を導入し、プロバンの水蒸気改質反応を実施した。この時の生成ガスをサンプリングしてガスクロマトグラフィーにて生成ガス濃度を測定した。この結果をもとに、プロバンの転化率を下式により求めた。結果を表2に示す。

【0080】

【数1】

※は、実施例1と同様に行ない、結果を表1および表2に示す。

【0082】[比較例] 実施例2において、硝酸マグネシウムおよび硝酸コバルトを添加しなかったこと以外は、実施例2と同様にして触媒を調製した。得られた触媒の組成分析による各元素の含有量は、ZrO₂：5重量%、Ru：0.5重量%であった。α-アルミナ多孔体および触媒の物性測定、活性測定およびプロバンの水蒸気改質反応評価は、実施例1と同様に行ない、結果を表1および表2に示す。

【0083】

【表1】

	担体比表面積 (S ₁) (m ² /g)	触媒比表面積 (S ₂) (m ² /g)	比表面積の比 (S ₂ /S ₁)	5～1000オングストロームの範囲における細孔分布のピーク位置 (オングストローム)
実施例1	0.8	13.5	16.9	35
実施例2	0.4	10.4	26.0	35
比較例	0.4	0.4	1.0	存在しない

【0084】

【表2】

	プロパン転化率 (450℃) (%)	プロパン転化率 (550℃) (%)
実施例1	25	94
実施例2	21	92
比較例	0	1

【0085】比表面積が大きく、かつ1000オングストローム未満の細孔径を有する実施例1および2の触媒は、プロパンの転化率が高く、高い活性を示すことがわかる。一方、比表面積が小さく、かつ1000オングストローム未満の細孔径が存在しない比較例の触媒は、プロパンの転化率が低く活性が低いことがわかる。

【0086】

【発明の効果】本発明のアルミナ担体ルテニウム触媒は、触媒担体として所定の α -アルミナ多孔体を用いているため、圧壊強度に優れている。従って、本発明触媒は改質器の中で圧壊することがなく、触媒層や配管の目詰まりを未然に防止することができる。また、本発明の

触媒は、比表面積が $8\sim 50\text{ m}^2/\text{g}$ と拡大されているので金属成分を効率よく担持することができる。また、本発明の触媒は、金属成分としてルテニウム成分と、必要に応じて用いるコバルト成分およびマグネシウム成分とがジルコニウム成分の近傍に高分散状態で熱安定性よく担持されるので、たとえば炭化水素の水蒸気改質反応に用いた場合、含有ルテニウム成分当りの活性が高く、かつ耐熱性に優れ、その高活性を高温下でも十分に維持することができ、燃料電池の水素製造用の水蒸気改質用触媒としてコスト的にも触媒活性的にも極めて有利な触媒であり、その工業的価値は極めて大きい。